

Bonu, Salvatore; Lorenzetti, Maria luisa; Gamba, Aldo (1979) *Sulla determinazione della struttura, proprietà fisiche ed effetti dinamici delle coppie ioniche, determinati mediante la spettroscopia di risonanza di spin elettronico*. Bollettino della Società sarda di scienze naturali, Vol. 28 (1978), p. 121-148. ISSN 0392-6710.

<http://eprints.uniss.it/3322/>

ANNO XII - VOL. XVIII

S. S. S. N.

1978

BOLLETTINO

della

SOCIETA' SARDA
DI SCIENZE NATURALI

Consulenti editoriali per questo volume:

Prof. Luigi Barbanti
Prof. Francesco Cariati
Prof. Giorgio Cignarella
Prof. Tullio Dolcher
Prof. Nullo Glauco Lepori
Prof. Guido Moggi
Prof. Enio Nardi
Prof. Ione Rossi
Prof. Livia Tonolli

Direttore Responsabile e Redattore
Prof. FRANCA VALSECCHI

Autorizzazione Tribunale di Sassari n. 70 del 29-V-1968

**Sulla determinazione della struttura, proprietà fisiche ed effetti
dinamici delle coppie ioniche, determinati mediante la spettroscopia
di risonanza di spin elettronico**

SALVATORE BONU*, MARIA LUISA LORENZETTI*, ALDO GAMBA*.

Premessa.

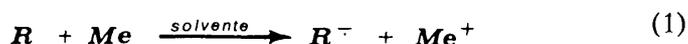
Lo studio delle interazioni tra sistemi ionici di segno opposto ha un interesse generale nei campi diversi della chimica, della fisica e delle scienze naturali. Uno studio dettagliato delle frazioni colloidali del terreno implica ad esempio una conoscenza specifica delle argille superficiali, ricche di gruppi ossidrilici. Questi gruppi, carichi negativamente risentono dell'influenza dei cationi metallici ed il processo di assorbimento da parte del terreno di molecole ioniche può avvenire attraverso un processo di scambio governato dalle cosiddette «coppie ioniche». Tali coppie sono unità fisicamente definite, costituite dal radicale anione di un sistema organico e dal catione di un metallo. In campo chimico, coppie ioniche costituite da cationi alcalini ed anioni macrociclici si sono rivelate eccellenti catalizzatori delle reazioni per trasferimento di fase nei processi di sintesi organica. E' d'altra parte ben noto il ruolo della coppia ionica nella interpretazione dei meccanismi delle reazioni solvolitiche, nei processi di condensazione e nei processi di polimerizzazione in generale.

* Istituto di Chimica Fisica dell'Università di Sassari.

E' pertanto di attuale interesse uno studio sulla struttura di questi sistemi, sulla loro reattività e sulle tecniche spettroscopiche che possono fornire tali informazioni.

La natura delle coppie ioniche

Quando si fa passare su uno specchio di un metallo alcalino (Li, Na, K, Rb, Cs), depositato sulla parete interna di un tubo di reazione, una soluzione costituita da un composto aromatico disciolto in un solvente aprotico, avviene la reazione



dove R è il composto aromatico ed Me il metallo alcalino.

Se il solvente ha una costante dielettrica bassa e l'ambiente di reazione è stato purificato mediante alto vuoto, si formano in soluzione coppie ioniche R^-/Me^+ , la cui presenza può essere rivelata attraverso l'osservazione della costante di accoppiamento iperfine del catione alcalino negli spettri di risonanza di spin elettronico (esr) (vedi oltre) (SHARP e SYMONS, 1972).

L'idea di coppia ionica è stata introdotta agli inizi del secolo da BJERRUM (1906) sul modello di ioni sferici di raggio $\frac{1}{2}a$ immersi in un mezzo continuo di costante dielettrica D. La probabilità $W(r)$ di trovare due ioni di carica opposta a distanza r può essere calcolata dal numero di cationi presenti in uno strato sferico di spessore dr e raggio r che circonda un anione, preso come riferimento:

$$W(r) dr = (4\pi r^2 dr / v) \exp(-u/kT) \quad (2)$$

Il termine tra parentesi nella (2) rappresenta il rapporto tra il volume di uno strato sferico di raggio r e spessore dr ed un volume totale medio v proprio di ciascun catione (ad esempio $v = \frac{1}{n}$, dove n è il numero di cationi presenti in 1 cc di soluzione). L'esponentiale rappresenta il fattore di Boltzmann e deriva dall'energia di interazione elettrostatica $u = -e^2/rD$; la funzione di distribuzione ha un minimo per $r = r_c = e^2/2DKT$. In questo caso un catione localizzato ad una distanza $r < r_c$ tende ad avvicinarsi

all'anione di riferimento formando una coppia, mentre il catione esterno alla sfera di raggio $r = r_c$, tende ad allontanarsi dal controione.

In accordo a questo modello, illustrato nella Fig. 1, Bjerrum propose di definire «coppie ioniche» tutte le coppie separate da distanze inferiori ad r_c , definendo ioni liberi i controioni che si trovano a distanze maggiori di r_c .

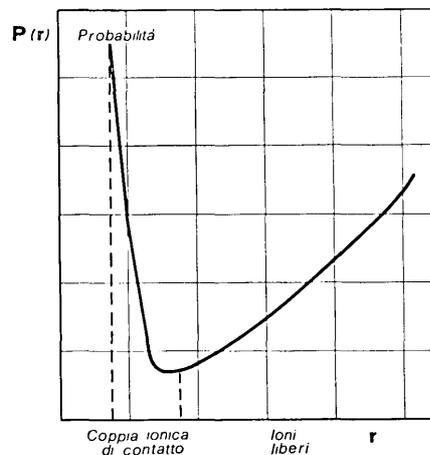


Fig. 1 - Funzione di distribuzione di Bjerrum della coppia ionica in funzione della distanza r dei controioni.

L'integrale riportato nell'eq. (2') dà la frazione α dei controioni che formano coppie ioniche:

$$\alpha = \int_a^c (4\pi r^2 dr / v) \exp(e^2 / rDKT) \quad (2')$$

il limite inferiore dell'integrale è la distanza a di tocco dei controioni.

La soluzione dell'integrale in termini di una funzione $Q(b)$ risulta:

$$\alpha = (4\mu\beta^3 / v) Q(b) \quad (3)$$

dove $\beta = e^2 / DK T$; $b = e^2 / aDK T$; $Q(b) = \int_2^b Y^{-1} e^Y dY$ (i valori

numerici degli integrali sono reperibili in FUOSS e KRAUS, (1933)).

Anche se del tutto empirico, il modello tuttavia dà una chiara definizione qualitativa di coppia ionica. Successivamente tale modello è stato migliorato (FUOSS, 1934; POIRIER e DE LAP, 1961), ed i risultati sono illustrati nella Fig. 2, che mostra la funzione di distribuzione di Fuoss (1934) che dà la probabilità di trovare la coppia ionica R^-/Me^+ in funzione della distanza r dei controioni. Le aree sottese dai punti a, b, c danno le percentuali di coppie ioniche, quelle sottese ai punti d, e, f rappresentano le percentuali di ioni liberi.

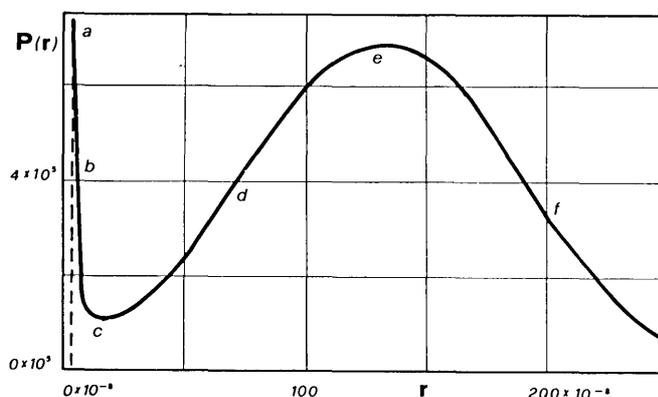


Fig. 2 - Funzione di distribuzione di Fuoss della coppia ionica in funzione della distanza r dei controioni. L'area sotto i punti a, b, c rappresenta le frazioni di coppie ioniche; quelle sotto i punti c, d, e, f rappresentano gli ioni liberi.

La natura della coppia ionica può essere ulteriormente chiarita mediante i diagrammi energia/distanza illustrati nella Fig. 3. La parte 3-a della figura rappresenta il caso più comune di una molecola gassosa XY . Lo stato fondamentale (X, Y) dissocia nei radicali \dot{X} ed \dot{Y} . La dissociazione dello stato eccitato (X^+, Y^-) dà luogo alla coppia di ioni X^+ ed Y^- le cui energie sono superiori a quelle dei radicali \dot{X} ed \dot{Y} in quanto il potenziale di ionizzazione di X è in generale maggiore dell'affinità elettronica di Y . XY è talmente più stabile di X^+ ed Y^- da rendere praticamente trascurabile la concen-

trazione di equilibrio delle specie ioniche e qualsiasi interazioni tra i due stati non fa che aumentare questa differenza di energia (ΔE).

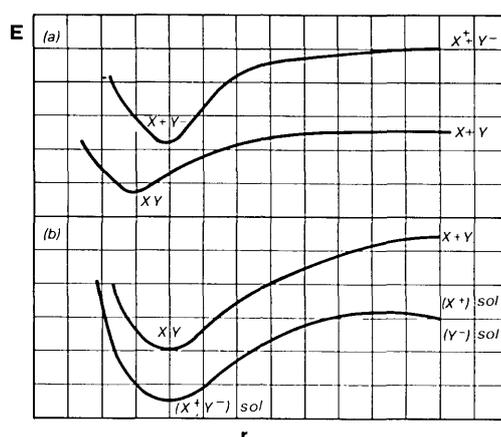


Fig. 3 - Diagrammi che illustrano la dissociazione di una molecola covalente e di una coppia ionica in fase gassosa (a) e in soluzione (b).

Invece, in un solvente adatto che interagisce con ioni liberi e coppie ioniche i termini energetici possono essere rovesciati, come si può vedere nella parte b della Fig. 3. In questo caso la coppia ionica solvatata rappresenta lo stato fondamentale e si dissocia in ioni solvatati. La forma covalente è meno stabile e la sua concentrazione dipende da ΔE e dalle rispettive entropie di formazione.

Per esprimere in forma termodinamica elementare i concetti esposti visualizziamo le seguenti condizioni limite (DENISON e RAMSEY, 1955):

- a) i due controioni sono a distanza di tocco.
- b) i due controioni sono a distanza infinita.

La variazione di energia libera nei due casi risulta:

$$\Delta G_e = Ne^2 / (r_1 + r_2) D \quad (4)$$

dove r_1 ed r_2 sono raggi ionici di due sfere rigide immerse in un mezzo continuo di costante dielettrica D . Il processo dissociativo può essere schematizzato in tre fasi:

- 1) trasferimento della coppia ionica dalla soluzione al vuoto.
- 2) separazione dei controioni a distanza infinita.
- 3) Immersione dei controioni separati nel solvente.

I contributi dell'energia libera delle tre fasi devono essere posti uguali a $Ne^2/(r_1 + r_2)D$ e dal confronto risulta:

$$\Delta G_{i,i}^{sol} - \Delta G_{c,i}^{sol} = - Ne^2 / (r_1 + r_2) (1 - 1/D) \quad (5)$$

In generale gli ioni liberi sono più solvatati della coppia ionica e l'aumento del grado di solvatazione è la forza motrice del processo di dissociazione. E' questo il motivo per cui la dissociazione è più forte in solventi fortemente solvatanti, che in fase gassosa.

La trattazione fatta considera unicamente l'energia libera associata al trasferimento di una sfera carica (raggio r) dal vuoto ad un mezzo continuo (costante dielettrica D), che ammonta a $-(e^2/2r)(1 - 1/D)$. Secondo la tradizione di Ramsey (1955) l'energia libera di solvatazione di una coppia ionica di contatto costituita da due ioni di uguali dimensioni è $-(e^2/2r)(1 - 1/D)$, vale a dire la metà dell'energia libera totale di solvatazione dei due ioni separati. Questa differenza diventa via via più piccola all'aumentare della differenza delle dimensioni degli ioni. Se gli ioni hanno rispettivamente raggi r_1 ed r_2 l'associazione tende a far diminuire l'energia libera secondo il fattore $(1 + r_1/2r_2 + r_2/2r_1)^{-1}$. Non viene inoltre preso in considerazione l'effetto della coordinazione del solvente con ioni liberi e con la coppia ionica. Tali effetti spesso danno un contributo non trascurabile all'energia libera di dissociazione.

Dall'eq. (4) si possono ottenere i contributi all'entropia ed all'entalpia di dissociazione provenienti dalle interazioni elettrostatiche:

$$\Delta S^{diss} = [Ne^2 / (r_1 + r_2) D] (\delta \ln D / \delta T) \quad (6)$$

$$\Delta H^{diss} = [Ne^2 / (r_1 + r_2) D] (1 + \delta \ln D / \delta \ln T) \quad (7)$$

$\Delta S'$ rappresenta la variazione di entropia determinata dalla variazione del grado di solvatazione se si trascura il contributo deter-

minato dall'aumento del numero di particelle in soluzione (una coppia ionica si dissocia in due ioni).

Il coefficiente ($\delta \ln D / \delta \ln T$) è sempre negativo ed è per la maggior parte dei liquidi maggiore dell'unità, conseguentemente il termine $(1 + \delta \ln D / \delta \ln T)$ è quasi sempre negativo. Questo spiega l'esotermicità del processo di dissociazione osservata sperimentalmente in molti sistemi. Per includere l'effetto dell'aumento delle specie chimiche nel processo dissociativo della coppia ionica in ioni liberi occorre introdurre un termine aggiuntivo nell'espressione di ΔG^{diss} :

$$\Delta G^{diss} = Ne^2 / (r_1 + r_2) D - T \Delta S_t \quad (8)$$

da cui la costante di dissociazione si esprime così:

$$-\ln K_{diss} = e^2 / (r_1 + r_2) DKT - \Delta S_t / R \quad (9)$$

La trattazione termodinamica descritta è stata successivamente ripresa da GILKERSON (1956) e da FUOSS (1958) con metodologie diverse e più raffinate; tuttavia la trattazione di Ramsey ha il pregio di interpretare in forma termodinamica semplice gli aspetti essenziali dei processi dissociativi delle coppie ioniche.

Struttura delle coppie ioniche.

Le coppie ioniche hanno un momento di dipolo elevato ($\mu = e^2 r$) che provoca una forte interazione con altre molecole polari, tra le quali anche quelle dei solventi polari.

Due sono le interazioni più importanti: (a) quelle dei controioni della coppia ionica con le molecole di solvente che «circondano» la coppia e (b) quelle con le molecole di solvente che si «inseriranno» tra i due controioni. Le coppie in cui predominano interazioni tipo (a) sono denominate coppie ioniche «forti» (tight) o «di contatto» (intimate); quelle in cui si risente maggiormente delle interazioni tipo (b) vengono definite coppie ioniche «deboli» (loose) o «separate dal solvente».

Nel caso delle coppie ioniche forti sono possibili sia disposizioni parallele che antiparallele dei dipoli della coppia ionica e della molecola di solvente (Fig. 4-a,b). Uno studio statistico del problema (FUOSS, 1934) ha rilevato che l'allineamento parallelo dei dipo-

li ha luogo quando il rapporto tra l'asse dell'ellissoide allineato al dipolo e quello perpendicolare è inferiore a $2^{1/2}$. In caso contrario risulta energeticamente favorito l'allineamento antiparallelo. Pertanto le molecole polari a simmetria sferica si associano con i dipoli disposti parallelamente.

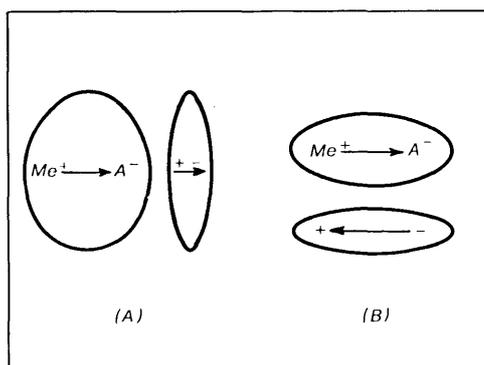


Fig. 4 - Accoppiamento parallelo ed antiparallelo di dipoli associati.

Uno dei primi esempi studiati di coppie ioniche di contatto è il bromuro di tetra-*n*-butilammonio in soluzione metanolica di nitrobenzene (HYNE, 1963): la geometria della coppia è illustrata nella Fig. 5. Studi di spettroscopia infrarossa (BUFALINI e STERN, 1948) hanno rivelato che la stessa coppia ionica viene solvatata dal metanolo in soluzione benzenica.

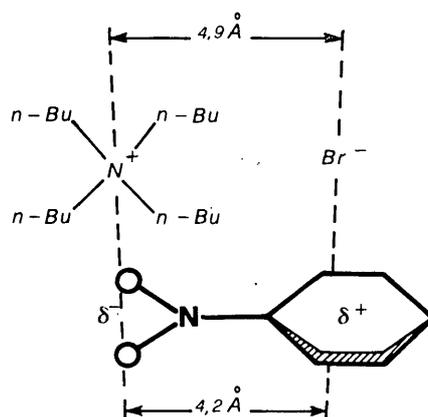


Fig. 5 - Struttura proposta per la coppia ionica $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{Br}^-$ e nitrobenzene.

Coppie ioniche forti si formano in soluzioni di solventi eterei quando substrati organici, contenenti sostituenti elettron-attrattori forti, sono ridotti con metalli alcalini (SHARP e SYMONS, 1970; CREMASCHI et al. 1975; GAMBA et al., 1975; CREMASCHI et. al., 1976; BARZAGHI et al, 1978).

Le interazioni nelle coppie ioniche deboli (separate dal solvente) sono state chiaramente visualizzate da WINSTEIN (1954) e razionalizzate da GRUNWALD (1954) attraverso lo studio della dipendenza dell'energia della coppia ionica in funzione della distanza dei controioni (vedi fig. 6):

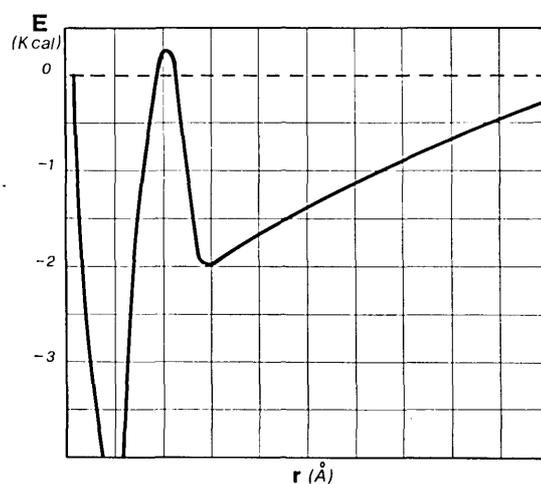


Fig. 6 - Energia della coppia ionica in funzione della distanza dei controioni.

Recentemente è stata calcolata, con un metodo quantomeccanico semiempirico, la geometria e la struttura elettronica del fluorometano in acqua ($\text{CH}_3\text{F} + 11 \text{H}_2\text{O}$) allo scopo di prevedere teoricamente il numero ed il tipo di coppie ioniche stabili di questo sistema (CREMASCHI et al., 1967). L'andamento dell'energia totale del sistema in funzione della coordinata di reazione ($r_{c \dots F}$) è illustrato nella Fig. 7:

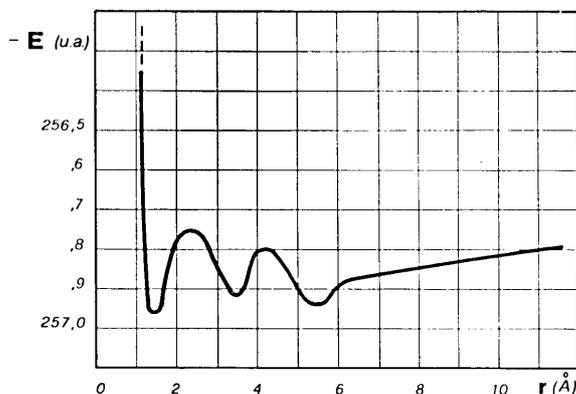


Fig. 7 - Energia totale (in unità atomiche) della coppia ionico $\text{CH}_3^+\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_{11}$ in funzione della distanza C-F.

Tre sono le specie previste dal calcolo ed il confronto tra gli andamenti dell'energia in funzione della distanza dei controioni, riportati nelle Fig. 6 e 7, rivela un ottimo accordo tra previsioni qualitative, dedotte da dati sperimentali (SCOTT, 1970; WINSTEIN e ROBINSON, 1958) e calcoli teorici (CREMASCHI et al., 1977). Calcoli di questo tipo giustificano e suffragano l'idea di WINSTEIN (1958) che le coppie ioniche di contatto, quelle separate dal solvente e gli ioni liberi sono intermedi importanti nei processi di solvolisi.

La mancanza di informazioni sperimentali dirette sulla struttura delle coppie ioniche fa rivolgere l'attenzione del ricercatore verso l'impiego di metodi teorici di calcolo della struttura. Le dimensioni dei sistemi rendono comunque arduo l'impiego dei metodi quantomeccanici *ab initio*.

Sono stati essenzialmente applicati metodi empirici, come quello di HUCKEL-Mc CLELLAND (1961) che include nel calcolo soltanto gli elettroni π del radicale anione, o metodi semi empirici, come il metodo INDO (POPLE et al, 1967, 1968) che include nel calcolo tutti gli elettroni di valenza della coppia ionica. Il primo metodo è troppo semplificato e l'affidabilità dei risultati ottenuti con il metodo INDO è talvolta discutibile a causa dell'inadeguatezza con cui viene calcolata la sovrapposizione orbitale (PEDERSEN e GRIFFIN, 1970).

La coppia ionica pirazina $^- / \text{Li}^+$ è uno dei sistemi più grossi studiati con un metodo *ab initio* (HINCHLIFFE et al., 1974) e l'esten-

sione a sistemi di dimensioni maggiori, è proibitiva per i costi del calcolatore.

Allo scopo di disporre di un metodo di calcolo più economico, ma di buona affidabilità, è stato recentemente verificato (CREMASCHI, et al., 1975; CREMASCHI et al., 1976) che il potenziale elettrostatico (calcolato con metodo *ab initio*) del radicale anione può essere usato con successo per avere informazioni sulla struttura della coppia ionica. Successive verifiche, (CREMASCHI et al. 1976), hanno confermato che la forma della superficie potenziale è praticamente insensibile sia all'estensione della base di orbitali prescelta per il calcolo *ab initio*, sia all'impiego di funzioni d'onda purificate da componenti di spin diverse da quella di doppietto.

Nella Fig. 8 riportiamo come esempio l'energia di interazione elettrostatica tra il radicale anione della naftalina ed una carica positiva puntiforme (CREMASCHI et al., 1976).

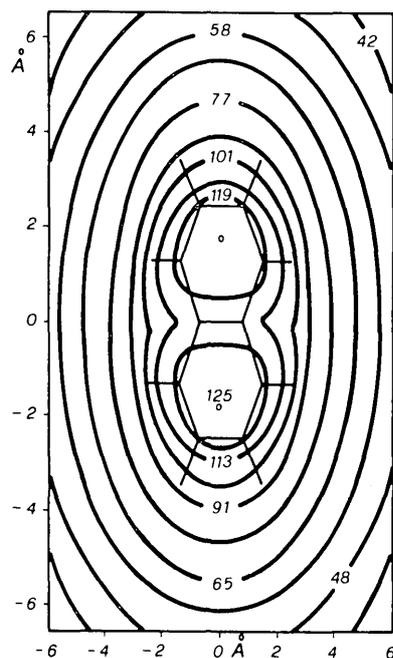


Fig. 8 - Linee di contorno isoenergetiche che rappresentano l'interazione elettrostatica tra il radicale anione della naftalina ed una carica puntiforme. Piano a 1,5 Å, parallelo al piano molecolare.

Superfici potenziali di questo tipo sono particolarmente adatte per determinare i siti accessibili ad un catione, deducendo in questo modo le strutture più probabili delle coppie ioniche. E' stato dimostrato che un procedimento di questo tipo può inglobare nel calcolo anche l'effetto del solvente (CREMASCHI et al., 1975).

Coppie ioniche e spettroscopia esr.

Lo spettro esr di un radicale anione libero rappresenta la struttura iperfine generata dai nuclei magnetici (^1H , ^{13}C , ^{14}N , ecc.) presenti nel radicale (CARRINGTON e MC LACHLAN, 1967). Ciascun nucleo magnetico suddivide il segnale esr in più componenti e per nuclei dello stesso tipo le costanti di accoppiamento iperfine sono proporzionali alla probabilità di trovare l'elettrone spaiato su ciascuno di essi. Infatti la costante di accoppiamento iperfine isotropa (SLICHTER, 1965) ha la seguente espressione:

$$A_N^{iso} = g_e \beta_e g_N \beta_N \rho(r_N) \quad (10)$$

dove g_e e g_N sono fattori elettronici e nucleari, β_e e β_N sono i magnetoni nucleari ed elettronici, e $\rho(r)$ è la densità di elettrone spaiato distribuita su ciascun nucleo magnetico:

$$\rho(r_N) = (8/3)\pi g_e \beta_e g_N \beta_N \langle \Psi | s_z^{-1} \sum_k s_{kz} \delta(r_{kN}) | \Psi \rangle \quad (11)$$

la sommatoria è estesa a tutti i K elettroni: $\rho(r_{kN})$ è la funzione *delta* di Dirac e Ψ è la funzione d'onda elettronica. Rigorosamente dovrebbe rappresentare la funzione d'onda elettronico-vibrazionale esatta e si dovrebbe fare una media su tutti gli stati termicamente accessibili. Tuttavia nell'ambito dell'approssimazione di Born-Oppenheimer è sufficiente l'impiego della funzione d'onda elettronica.

Ad esempio la struttura iperfine esr del radicale libero della naftalina è costituita da due quintetti associati a due gruppi di quattro protoni equivalenti (protoni α e β nella comune nomenclatura chimica), che suddividono il segnale in 25 linee; la costante di accoppiamento iperfine dei protoni α è maggiore di quella dei protoni β , e da ciò si deduce che l'elettrone spaiato è maggior-

mente distribuito sui protoni α . Un'analisi della struttura iperfine del radicale anione della naftalina è illustrata nella Fig. 9; ulteriori dettagli sono reperibili in CARRINGTON et al. (1967).

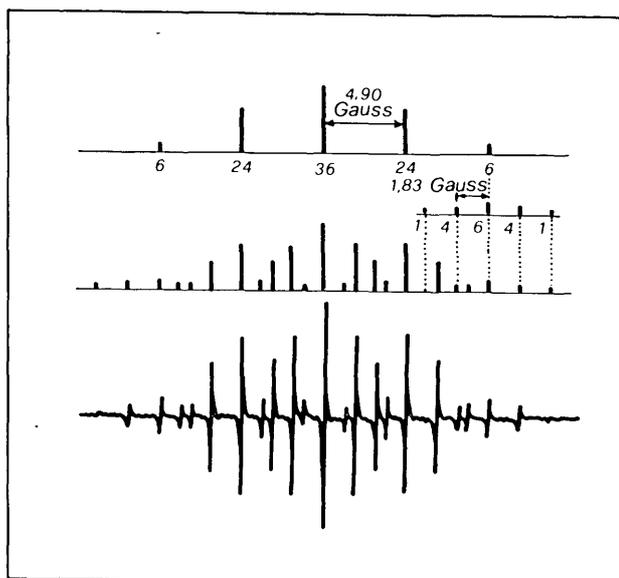


Fig. 9 - Spettro esr ed analisi della struttura iperfine del radicale anione della naftalina.

Lo spettro esr della coppia ionica corrispondente, che deriva dall'associazione del radicale anione della naftalina con il catione sodio (N^-/Na^+) è costituito da un numero maggiore di righe in quanto l'elettrone spaiato ha una probabilità finita di trovarsi sul nucleo ^{23}Na , che è magnetico ($I_{Na} = 3/2$). Conseguentemente ciascuna delle 25 linee della struttura iperfine del radicale libero è ulteriormente suddivisa in quattro linee di uguale intensità (moltiplicità $m = 2I_{Na} + 1$).

Da un punto di vista quantomeccanico l'operatore hamiltoniano che descrive lo spettro esr del radicale N^- ha la seguente espressione:

$$\mathcal{H} = \beta \bar{H} g \bar{S} + \sum_i \bar{S} A_i \bar{I}_i \quad (12)$$

dove la sommatoria è estesa ai nuclei con spin I_i diverso da zero (^1H , ^{13}C , ^{14}N ,...). In soluzione a causa della riorientazione rapida del radicale, l'operatore hamiltoniano può essere scritto in forma semplificata in quanto delle matrici g ed A si può misurare soltanto la traccia. Se si esprime l'interazione iperfine in forma perturbativa del primo ordine (CARRINGTON et al., 1967), l'operatore hamiltoniano del radicale libero si semplifica nella forma:

$$\mathcal{H} = g^{iso} H_z S_z + \sum_i S A_i^{iso} I_i S_z \quad (13)$$

La presenza dello ione alcalino modifica lo spettro esr del radicale libero essenzialmente in tre modi:

- a) ciascuna componente iperfine dello spettro è suddivisa in un multipletto ($m=2I_i + 1$) a causa della costante di accoppiamento iperfine del metallo. Ciò comporta un termine addizionale nell'operatore hamiltoniano (eq. 13): $\hat{\mathcal{H}}^{Me} = A \sum_z S I_z^{Me}$.
- b) si determina una variazione del fattore g_{iso} , che sposta il centro dello spettro.
- c) l'elettrone spaiato si ridistribuisce nel frammento organico inducendo una variazione delle costanti di accoppiamento iperfine dei nuclei magnetici del radicale anione associato.

Dei tre effetti, il primo è il più importante in quanto la presenza nella struttura iperfine esr del multipletto del metallo è una prova conclusiva dell'accoppiamento di ioni in soluzione. D'altra parte preziose informazioni sulla struttura della coppia ionica possono essere ottenute dal valore delle costanti di accoppiamento iperfine del metallo, dalla variazione delle costanti di accoppiamento iperfine dei nuclei magnetici del radicale anione, e dal confronto tra i valori misurati di dette costanti e quelli calcolati teoricamente applicando modelli quantomeccanici diversi (vedi sopra).

Il meccanismo mediante il quale si genera la densità di spin al nucleo del catione nella coppia ionica è ancora oggetto di aperta ricerca. L'interazione iperfine del nucleo alcalino è dovuta all'interazione di Fermi tra lo spin elettronico e lo spin nucleare, ma la grandezza della densità di spin dipende principalmente dalla geometria della coppia ionica. Infatti due sono i contributi più importan-

ti alla densità di spin (CANTERS et al., 1971). Il primo che dà luogo ad una densità di spin positiva, ha origine dal mescolamento dell'orbitale di valenza ns del metallo alcalino con l'orbitale molecolare occupato dall'elettrone spaiato del radicale anione. Il secondo contributo deriva dal mescolamento dello stato fondamentale della coppia ionica con gli stati singolarmente eccitati, nei quali un elettrone è stato promosso da un orbitale molecolare doppiamente occupato del radicale anione, all'orbitale ns vuoto del catione. Questo contributo ha segno negativo. Nel caso di sistemi omoaromatici la densità di spin può anche non essere positiva. Infatti se il catione alcalino è localizzato nel piano modale del primo orbitale molecolare π di antilegame, la densità di spin al nucleo del catione ha segno negativo (CANTERS et al., 1971).

Effetti dinamici nelle coppie ioniche studiati mediante la spettroscopia esr.

I fenomeni di rilassamento causati dal movimento del catione tra due posizioni di un radicale anione appaiono per la prima volta in letteratura (DEBOER e MACHOR, 1963; 1964) nello studio del piracene (vedi la Fig. 10):

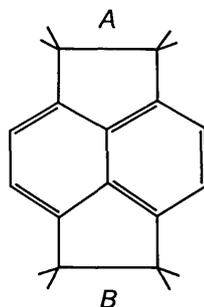


Fig. 10 - Struttura del piracene.

La migrazione del catione (K^+) tra i due siti A e B, modula le costanti di accoppiamento iperfine (hfs) isotropiche dei protoni alifatici, generando un effetto di alternanza delle componenti iperfini (vale a dire una componente larga ed una stretta) associate a questi protoni (8 protoni equivalenti danno luogo a 9 componenti iperfini). Effetti di questo tipo possono essere osservati soltanto

se la costante di velocità K , che governa il salto del catione tra le posizioni A e B, rientra nell'intervallo $10^5 \text{ s}^{-1} < K < 10^7 \text{ s}^{-1}$. Esperimenti successivi condotti a temperatura variabile in vari solventi (DE BOER, 1965) hanno rivelato l'esistenza di un processo dinamico. Quando il catione si trova nella posizione A (o nella posizione B) vibra in una buca di potenziale modulando i fattori isotropici iperfini dei quattro protoni vicini. L'effetto è rivelato dallo spettro esr che mostra un effetto di alternanza caratteristico. Fenomeni simili sono apparsi evidenti nello studio delle coppie ioniche ottenute trattando l'acenaftene con metalli alcalini (IWAIZUMI et al., 1967) e negli spettri esr delle coppie ioniche Me^+ /pirazina $^-$, dove Me^+ è il metallo alcalino (IWAIZUMI et al., 1967; ATHERTON et al., 1964; SANTOS-VEIGA et al., 1965; ATHERTON et al., 1966; GOOIJER et al., 1973 e 1974).

Sistemi analoghi, per i quali è stato ampiamente studiato l'accoppiamento ionico, coinvolgono il sistema semichinonico; l'alternanza della larghezza delle righe è stata osservata nei complessi dei metalli alcalini del p-benzosemichinone in solventi diversi (LUCKEN, 1964; KHAKHAR et al., 1966 e 1967; CHEN et al., 1967). E' stato osservato che al limite estremo dell'allargamento le componenti iperfini associate ai quattro protoni d'anello (un quintetto di intensità 1:4:6:4:1) si riducono ad un tripletto di intensità 1:4:1.

Anche il durochinone ridotto con metalli alcalini dà effetti di questo tipo (GOUGH et al., 1966) ed il modello teorico proposto implica un meccanismo per il quale il catione oscilla tra due posizioni equivalenti (CLAXTON et al., 1967).

Alternanza di linee è stata osservata anche nelle coppie ioniche ottenute riducendo il 5,10-diidrosilantrene con potassio in tetraidrofurano (THF), dove il catione potassio oscilla tra due posizioni nelle quali è associato agli orbitali d del silicio (JANZEN e PICHETT, 1967), come è illustrato nella Fig. 11.

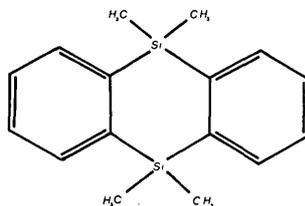


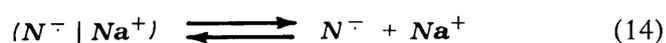
Fig. 11 - Struttura del 5,10-diidrosilantrene.

Fenomeni complessi di allargamento alternato delle linee che implicano la modulazione di tre gruppi di costanti hfs sono stati osservati negli spettri esr delle coppie ioniche ftalonitrile⁻/Li⁺ (NAKAMURA et al., 1967; NEIVA-CORREIA, 1967; LORENZETTI, 1978) e sono stati interpretati con un modello nel quale il catione risulta alternativamente associato a ciascun gruppo CN. Le tecniche matematiche necessarie per l'interpretazione dei fenomeni di alternanza delle linee saranno illustrate nel paragrafo successivo prendendo come modello la coppia ionica tereftalonitrile⁻/Na⁺.

Le variazioni asimmetriche della larghezza delle componenti iperfini sono state per la prima volta osservate nella coppia ionica naftalina⁻/Li⁺ in tetraidropirano ed in 2-metiltetraidrofurano (AYSCOUGH et. al., 1966; ATHERTON, 1966) e sono state interpretate in termini della modulazione accoppiata della costante hfs del metallo e dei protoni. L'analisi dei parametri che governano l'alternanza delle linee nelle coppie ioniche formate per riduzione della 4- cianopiridina con metalli ha portato da una parte alla conclusione che lo scambio sia intermolecolare tra radicali diversi (ADAMS et al., 1967) e successivamente (PASIMENI et al., 1978) alla formulazione di un modello di scambio intramolecolare tra siti diversi (-CN e -N=) del medesimo radicale anione.

La presenza di due strutture iperfini sovrapposte negli spettri esr di alcune coppie ioniche ha reso possibile la determinazione delle costanti che regolano l'equilibrio tra coppie ioniche diverse.

Risultati pionieristici sono stati ottenuti da Weissman ed Atherton che hanno interpretato lo spettro esr della coppia ionica di naftalina⁻/Na⁺ in THF, come evidenza della reazione di dissociazione:



calcolando la costante di equilibrio come:

$$K = (\Gamma^2 + \Gamma) / C \quad (15)$$

dove Γ è il rapporto delle concentrazioni delle due specie e C è la loro concentrazione totale.

La grandezza della costante hfs del catione Na⁺ dipende dalla temperatura e dalla natura del solvente e lo studio del fenomeno (ATHERTON et al., 1961) ha rivelato che A^{Na} aumenta con la tempe-

ratura. Il problema è stato in seguito ampiamente trattato principalmente da HIROTA (1966 e 1967); CROWLEY et al. (1967); SIMONS (1966 e 1967) e DEBOER (1963 e 1965) giungendo alla conclusione che, nei processi di scambio sufficientemente rapidi, la costante hfs osservata del metallo è una media pesata delle costanti hfs che caratterizzano stati diversi delle coppie ioniche presenti in soluzione, a condizione che le coppie ioniche in equilibrio si differenzino o per la struttura, o per l'esistenza di stati vibrazionali diversi. Il tempo necessario per convertire una specie in un'altra è in genere molto più lungo del tempo di rilassamento vibrazionale (circa 10^{-12} sec). La costante osservata A^{Me} può essere calcolata come:

$$A_{Me} = \sum_{c.i.} (P_i A_i) \quad \text{ove} \quad A_i = \sum_{\substack{\text{stati} \\ \text{vibr.}}} (P_{iv} A_{iv}) \quad (16)$$

dove i indica la coppia ionica e ν lo stato vibrazionale; P_i e P_{iv} sono le frazioni molari, A_i rappresenta la costante di accoppiamento delle coppie ioniche, ed A_{iv} è la costante di accoppiamento nelle diverse sottospecie vibrazionali. La distinzione è puramente di convenienza in quanto una differenziazione univoca tra stati strutturali e vibrazionali non è sempre valida.

E' questa un'interpretazione corretta per alcuni sistemi, tuttavia nel caso di forti variazioni delle costanti di accoppiamento hfs del catione, la variazione è da attribuirsi all'equilibrio rapido che coinvolge due (o più) coppie ioniche. Ciascuna coppia è solvatata in modo diverso ed è quindi caratterizzata da una diversa distanza dei controioni. Indicando con $A^{Me(1)}$ ed $A^{Me(2)}$ le due costanti di accoppiamento hfs del metallo e con K la costante di equilibrio del processo:



la costante A^{Me} osservata risulta espressa nella forma:

$$A_{Me} = A_{Me(I)} + K A_{Me(II)} / (1 + K) \quad (18)$$

Di solito le costanti di accoppiamento del metallo presente nelle coppie ioniche più solvate, sono più piccole di quelle dei cationi presenti nelle coppie ioniche meno solvate. Inoltre a cau-

sa della natura esotermica del processo il valore osservato di A^{Me} dovrebbe diminuire con la temperatura.

La spettroscopia esr è unica nel fornire informazioni valide sulla velocità delle varie trasformazioni. Nel caso di rapido equilibrio tra due coppie ioniche diverse il contributo alla larghezza di ciascuna componente iperfine, determinato dallo scambio, può essere espresso nella forma:

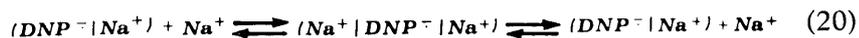
$$1/T_2 = P_A^2 P_B^2 (\omega_A - \omega_B)^2 \tau_A (1 + K) \quad (19)$$

dove ω_A e ω_B sono le frequenze di risonanza delle due specie A e B e τ_A è la vita media della specie A.

La velocità di scambio intramolecolare del catione nella coppia ionica è stato oggetto di studio di diversi autori (CROWLEY et al., 1967; CLAXTON et al., 1967; HIROTA et al., 1964; REDDOCH, 1965). In questo processo il catione alcalino conserva la sua identità durante l'atto dello scambio, a differenza di quanto avviene nel processo dissociazione/associazione durante il quale il catione che si stacca può essere diverso da quello che si associa. Nel primo processo all'aumentare della velocità di scambio l'allargamento iniziale delle linee può essere seguito da una nuova diminuzione della larghezza delle linee, ripristinando il multipletto normale (NEIVA-CORREIA, 1967; LORENZETTI, 1978). Nel processo dissociazione/associazione le linee si allargano sempre di più fino a scomparire quando lo scambio è sufficientemente veloce (NEIVA-CORREIA, 1967; LORENZETTI, 1978; HIROTA et al., 1964). In quest'ultimo caso la scomparsa della costante hfs del metallo potrebbe far ritenere che la coppia ionica si è dissociata. Tuttavia, le piccole variazioni delle costanti hfs dei nuclei magnetici del radicale anione e la variazione del fattore g del radicale, effetti causati dalla presenza del catione alcalino, indicano che la

scomparsa di A^{Me} dello spettro esr è imputabile soltanto ad effetti dinamici propri della coppia ionica (HIROTA et al., 1964).

L'esperimento esr permette di studiare il processo di scambio anche nei minimi dettagli. Come esempio illustriamo i risultati salienti di uno studio recente (BARZAGHI et al., 1978) della reazione:



dove DNP^- rappresenta il radicale anione della 3,5-dinitropiridina e gli ioni Na^+ provengono dall'aggiunta in soluzione di tetrafenilborato di sodio, una coppia ionica poco dissociata (BARZAGHI et al., 1978).

Il meccanismo di trasferimento cationico intermolecolare, che avviene attraverso la formazione di una tripla ionica simmetrica ($\text{Na}^+/\text{DPN}^-/\text{Na}^+$) come è illustrato nella reazione (20), è stato studiato analizzando l'alternanza della larghezza delle componenti iperfini dello spettro esr e la dipendenza delle costanti hfs dei nuclei di azoto dei sostituenti $-\text{NO}_2$, dalla concentrazione di sale aggiunto. Sono stati determinati i seguenti parametri cinetici: $k_f = 122,8 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$; $E_a = 4,9 \text{ Kcal/mole}$ per il processo di formazione della tripla ionica in tetraidrofurano a 20°C e $k_d = 7,7 \times 10^7 \text{ sec}^{-1}$, $E_a = 7,6 \text{ Kcal/mole}$ per il corrispondente processo di dissociazione.

E' stata inoltre determinata la costante di equilibrio termodinamica che controlla la formazione della tripla ionica nello stesso solvente: $K = 156 \text{ M}^{-1}$, da cui $\Delta H = -26 \text{ Kcal/mole}$ e $\Delta S = 0$ unità entropiche. Quando una coppia ionica interagisce con un catione libero formando una tripla ionica di contatto, uno ione Na^+ , inizialmente completamente solvatato diventa completamente non solvatato. Ricordando che la desolvatazione degli ioni fa aumentare l'entropia del sistema rendendo l'associazione endotermica, si può dedurre che, in base ai bassi valori trovati per i calori di formazione della tripla ionica nei due solventi ($-2,6$ e 0 Kcal/mole rispettivamente in tetraidrofurano e dimetossietano), sia la coppia ionica che la tripla ionica esistono in soluzione come unità fisicamente definite ma separate dal solvente (coppie ioniche deboli).

Nessun'altra tecnica spettroscopica è in grado di fornire informazioni più dettagliate sulla struttura di reagenti e prodotti in soluzione e sul meccanismo di reazione.

Alternanza delle larghezze delle righe negli spettri esr.

I fenomeni dinamici inter ed intra molecolari che modulano i termini isotropi dell'hamiltoniano di spin sono responsabili dell'alternanza delle larghezze delle righe degli spettri esr dei radica-

li anioni in soluzione (REDFIELD, 1957 e 1965; FREED et al., 1963; ALEXANDER, 1962 e 1963 e 1964).

Nei limiti di validità della teoria di Redfield - Freed - Fraenkel, la variazione della larghezza delle righe (W), dovuta alla fluttuazione dei termini isotropi dell'hamiltoniano di spin, può esprimersi come combinazione lineare dei numeri quantici di spin dei nuclei presenti nel radicale:

$$W(O) = (1/2 \sqrt{3} \gamma_e) \sum_{ij} J(O) m_i m_j \quad \text{in gauss} \quad (21)$$

dove gli indici i, j rappresentano i vari nuclei; γ_e è il rapporto giromagnetico per l'elettrone libero ($\gamma_e = -17.60926 \cdot 10^6 \text{ gauss}^{-1} \text{ sec}^{-1}$).

Le quantità $J_{ij}(\omega)$, note come densità spettrali ed espresse in sec^{-1} , sono definite come le trasformate di Fourier delle funzioni di autocorrelazione $g_{ij}(t)$ del processo dinamico responsabile della modulazione dell'hamiltoniano di spin:

$$J_{ij}(\omega) = (1/2) \int_{-\infty}^{+\infty} g_{ij}(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (22)$$

La forma esplicita delle $g_{ij}(t)$ dipende dal tipo di processo che modula l'hamiltoniano e dal modello scelto per rappresentare tale processo.

Nel caso di un moto intramolecolare di un catione fra due siti equivalenti, assumeremo un modello cinetico applicato all'equilibrio chimico fra le due specie A e B:

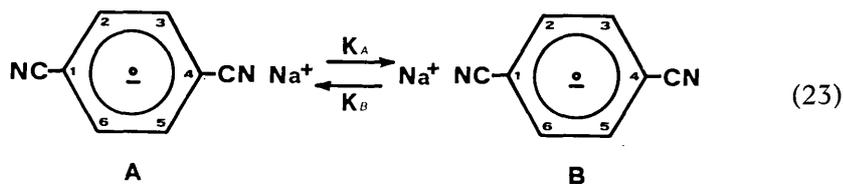


Fig. 12 - Equilibrio di scambio tra le specie A e B. Nella trattazione si è assunto $K_A = K_B = K$.

Se indichiamo con x_A e x_B le frazioni molari delle due forme A e B, possiamo scrivere il seguente sistema di equazioni differenziali:

$$\dot{x}_A = -k(x_A - x_B) ; \dot{x}_B = -k(x_B - x_A) \quad (24)$$

che, integrato, dà:

$$x_A = 1/2 + (x_A^0 - 1/2) \exp(-2kt) \quad (25)$$

$$x_B = 1/2 + (x_B^0 - 1/2) \exp(-2kt)$$

La frazioni molari all'equilibrio o, in altre parole, le probabilità a priori delle due forme A e B, si ottengono dalle (25) per $t \rightarrow \infty$, cioè:

$$W_\mu = \lim_{t \rightarrow \infty} x_\mu \quad (\mu = A, B) \quad (26)$$

Si trova immediatamente: $W_A = W_B = 1/2$.

Se all'istante iniziale $t = 0$ è presente solo la forma A, cioè se $x_A^0 = 1$ e $x_B^0 = 0$, dalle (25) si ottengono le probabilità condizionate di trovare le due forme A e B in un generico istante t:

$$P(A|A,t) = (1/2) [1 + \exp(-2kt)] \quad (27)$$

$$P(A|B,t) = (1/2) [1 - \exp(-2kt)]$$

Allo stesso modo, supponendo che all'istante iniziale sia presente soltanto la forma B, si ottengono le seguenti probabilità condizionate:

$$P(B|B,t) = P(A|A,t) ; P(B|A,t) = P(A|B,t) \quad (28)$$

Nell'ipotesi di un processo stazionario Markoviano (KUBO, 1969; MUUS e ATKINS, 1972) la funzione autocorrelazione è data da:

$$\begin{aligned} g_{ij}(t) &= \gamma_o^2 \langle a_i(0) a_j(t) \rangle = \gamma_o^2 [\Omega(\Delta, \omega)]^T [P(\Delta, \omega)] = \\ &= (\gamma_o^2/4) \Delta a_i \Delta a_j \exp(-2Kt) \end{aligned} \quad (29)$$

dove \underline{W} e \underline{w} sono rispettivamente, la matrice (diagonale) e il vettore delle probabilità a priori:

$$\underline{W} = \begin{vmatrix} W_A & 0 \\ 0 & W_B \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{vmatrix} = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$\underline{w} = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 \\ 1 \end{vmatrix}$$

\underline{P} è la matrice delle probabilità condizionate:

$$\underline{P} = \begin{vmatrix} P(A | A,t) & P(A | B,t) \\ P(B | A,t) & P(B | B,t) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} P(A | A,t) & P(A | B,t) \\ P(A | B,t) & P(A | A,t) \end{vmatrix}$$

e $\underline{\Delta}_i$ è la matrice della differenza fra i valori delle costanti di accoppiamento del nucleo i nelle due diverse configurazioni A e B:

$$\underline{\Delta}_i = \begin{vmatrix} 0 & a_i(B) - a_i(A) \\ a_i(A) - a_i(B) & 0 \end{vmatrix} = \Delta a_i \begin{vmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}$$

dove $\Delta a_i = a_i(A) - a_i(B)$

Sostituendo la (29) nella (22) si ricava:

$$J_{ij}(O) = \frac{\gamma^2}{4} \Delta a_i \Delta a_j \tau \quad (30)$$

dove $\tau = \frac{\tau_A \tau_B}{\tau_A + \tau_B} = \frac{1}{2K}$ in quanto nella trattazione presentata

si è assunto $K_A = K_B$ e quindi $\frac{1}{\tau_A} = \frac{1}{\tau_B}$; τ_i è la vita media dell' i -esima specie.

Con riferimento alla (23), è facile verificare le seguenti relazioni tra le costanti di accoppiamento dei vari nuclei nelle due configurazioni A e B:

$$a_1^N(A) = a_4^N(B)$$

$$a_4^N(A) = a_1^N(B)$$

$$a_{26}^H(A) = a_{35}^H(B)$$

$$a_{35}^H(A) = a_{26}^H(B)$$

Cosicchè:

$$\Delta a_1 = a_1^N(A) - a_1^N(B) = a_1^N(A) - a_4^N(A) = \Delta a_N$$

$$\Delta a_4 = a_4^N(A) - a_4^N(B) = a_4^N(A) - a_1^N(A) = -\Delta a_N$$

$$\Delta a_2 = a_2^H(A) - a_2^H(B) = a_2^H(A) - a_3^H(A) = \Delta a_H$$

$$\Delta a_3 = a_3^H(A) - a_3^H(B) = a_3^H(A) - a_2^H(A) = -\Delta a_H$$

$$\Delta a_5 = a_5^H(A) - a_5^H(B) = a_3^H(A) - a_2^H(A) = -\Delta a_H$$

$$\Delta a_6 = a_6^H(A) - a_6^H(B) = a_2^H(A) - a_3^H(A) = \Delta a_H$$

$$j_{11}(0) = j_{44}(0) = -j_{14}(0) = 2 \sqrt{3} |\gamma_e| F_N$$

$$\text{dove } F_\alpha = \frac{\gamma_e}{8\sqrt{3}} \Delta a_\alpha^2 \tau \quad (\alpha = H, N)$$

$$j_{22}(0) = j_{33}(0) = j_{55}(0) = j_{66}(0) = -j_{23}(0) = -j_{25}(0) =$$

$$= j_{26}(0) = j_{35}(0) = -j_{36}(0) = -j_{56}(0) = 2 \sqrt{3} |\gamma_e| F_H$$

$$j_{12}(0) = -j_{13}(0) = -j_{15}(0) = -j_{14}(0) = j_{34}(0) = j_{36}(0) = j_{45}(0)$$

$$= -j_{46}(0) = \sqrt{2} \sqrt{3} |\gamma_e| F_N \cdot \sqrt{2} \sqrt{3} |\gamma_e| F_H$$

Introducendo le espressioni precedenti nella (21) si ottiene:

$$\begin{aligned} W &= F_N(m_1 - m_4)^2 + F_H [(m_2 + m_6)^2 + (m_3 + m_5)^2 - \\ &\quad - 2(m_2 + m_6)(m_3 + m_5)] + \\ &\quad + 2 \sqrt{F_N F_H} (m_2 - m_4) [(m_2 + m_6) - (m_3 + m_5)] = \\ &= F_N (m_1 - m_4)^2 + F_H [(m_2 + m_6) - (m_3 + m_5)]^2 + \\ &\quad + 2 \sqrt{F_N F_H} (m_1 - m_4) [(m_2 + m_6) - (m_3 + m_5)] = \\ &= \left\{ \sqrt{F_N} (m_1 - m_4) + \sqrt{F_H} \cdot [(m_2 + m_6) - (m_3 + m_5)] \right\}^2 \quad (31) \end{aligned}$$

La (31) descrive la larghezza delle componenti iperfini in funzione di termini $F\alpha$, che includono sia il quadrato delle differenze delle costanti hfs coinvolte nello scambio, che la velocità di scambio τ^{-1} . I numeri quantici nucleari m_i , espressi nella (31) in termini di somme e di differenze, governano l'entità dei diversi contributi alla larghezza della componente iperfine, determinando il fenomeno di alternanza osservato negli spettri esr delle coppie ioniche coinvolte nei fenomeni dinamici.

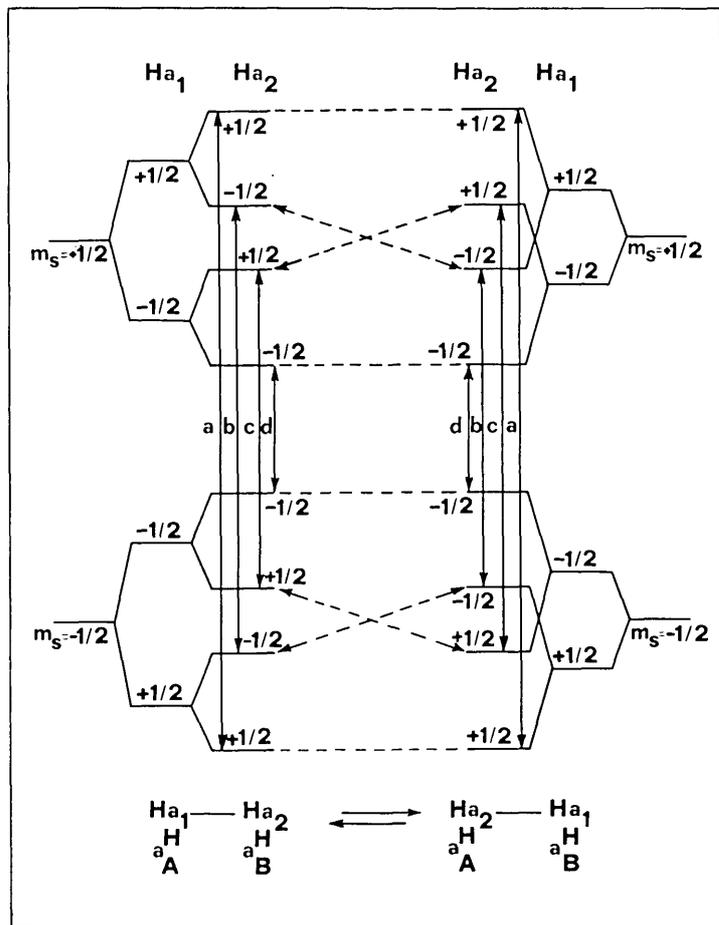


Fig. 13 - Effetto dello scambio delle costanti hfs sulle transizioni esr di due protoni ($a^H_A > a^H_B > 0$).

SOMMARIO

In questa memoria si discutono le proprietà fisiche, chimiche e termodinamiche delle coppie ioniche formate dal catione di un metallo alcalino e dal radicale anione ottenuto per riduzione di un substrato organico. Sono brevemente illustrati i sistemi più importanti studiati in letteratura e i criteri informativi della classificazione delle coppie ioniche (forti o deboli, statiche o dinamiche). E' rivolta particolare enfasi all'applicazione della spettroscopia di risonanza di spin elettronico per la determinazione dei parametri termodinamici cinetici che regolano i processi di scambio nelle coppie ioniche dinamiche, illustrando le teorie quantistiche più comunemente usate.

SUMMARY

The physical, chemical, and thermodynamical properties of the ion pairs formed by alkali cations and organic anion radicals are widely discussed. The most important ion pairs studied in the literature and their classification (tight or loose, dynamical or static) are briefly illustrated. The application of the electron spin resonance spectroscopy (esr) for determining the thermodynamical and kinetical parameters, governing the exchange processes present in the dynamical ion pairs, is rationalized in terms of the most commonly used quantum mechanical theories.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- ADAMS R. F., ATHERTON N. M., GOGGINS A. E., GOOLD C. M., 1967 - *Chem. Phys. Lett.*, 1: 48.
ALEXANDER S., 1962 - *J. Chem. Phys.*, 37: (967), 974; *ibid.* 38, 1787 (1963); *ibid.*, 40, 2741 (1964).
ATHERTON N. M., 1966 - *Chem. Comm.*, 254.
ATHERTON N. M., GOGGINS A. E., 1964 - *Mol. Phys.*, 8: 99.
ATHERTON N. M., GOGGINS A. E., 1965 - *Trans. Faraday Soc.*, 61: 1399; 62, 1702.
ATHERTON N. M., WEISSMAN S. I., 1961 - *J. Am. Chem. Soc.*, 83: 1330.
AYSCOUGH P. B., SARGENT F. P., 1966 - *J. Chem. Soc.*, B: 900.
BARZAGHI M., CREMASCHI P., GAMBA A., OLIVA C., MOROSI G., SIMONETTA M., 1978 - *J. Am. Chem. Soc.*, 100: 3132.
BJERRUM N., 1906 - *Kgl. Danske Videnskab. Selskab.*, 4: 26.
DEBOER E., MACHOR E. L., 1963 - *Proc. Chem. Soc.*, 23.
DEBOER E., MACHOR E. L., 1964 - *J. Am. Chem. Soc.*, 86: 1513.
DEBOER E., 1965 - *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 84: 609.
BUFALINI J., STERN K. H., 1948 - *J. Am. Chem. Soc.*, 70: 706.

- CANTERS G. W., CORVAIA C., DEBOER E., 1971 - *J. Chem. Phys.*, 54: 3026.
CARRINGTON A., MCLACHLAN A. D., 1967 - Introduction to Magnetic Resonance, Harper Int. Ed. N.Y.
CATTERALL R., SYMONS M. C. R., TIPPING J., 1966 - *J. Chem. Soc.*, 4342.
CHEN D. H., WARHURST E., WILDE A. M., 1967 - *Trans Faraday Soc.*, 63: 2561.
CLAXTON T. A., FOX L. W., SYMONS M. C. R., 1967 - *Trans. Faraday Soc.*, 63: 2570.
CLAXTON T. A., OACHER J., SYMONS M. C. R., 1967 - *Nature*, 216: 396.
CREMASCHI P., GAMBA A., MOROSI G., OLIVA C., SIMONETTA M., 1975 - *J.C.S., Faraday II*, 71: 1829.
CREMASCHI P., GAMBA A., MOROSI G., OLIVA C., SIMONETTA M., 1976 - *Gazz. Chim. It.*, 106: 337.
CREMASCHI P., GAMBA A., SIMONETTA M., J.C.S., 1977 - *Perkin II*, 162.
CREMASCHI P., GAMBA A., SIMONETTA M., 1975 - *Theoret. Chim. Acta*, 40: 303.
CREMASCHI P., GAMBA A., MOROSI G., SIMONETTA M., 1976 - *Rend. Acc. Naz. Lincei*, LX: 476.
CREMASCHI P., GAMBA A., MOROSI G., SIMONETTA M., 1976 - *Theoret. Chim. Acta*, 41: 177.
CROWLEY A. H., HIROTA N., KREILICH R., 1967 - *J. Chem. Phys.*, 46: 4815.
DENISON J. T., RAMSEY J. B., 1955 - *J. Am. Chem. Soc.*, 77: 2615.
FREED J. H., FRAENKEL G. K., 1963 - *J. Chem. Phys.*, 39: 326.
FUOSS R. M., 1934 - *Trans. Faraday Soc.*, 30: 967.
FUOSS R. M., 1934 - *J. Am. Chem. Soc.*, 56: 1031.
FUOSS R. M., 1958 - *J. Am. Chem. Soc.*, 80: 5059.
FUOSS R. M., KRAUS C. A., 1933 - *J. Am. Chem. Soc.*, 55: 21.
GAMBA A., OLIVA C., SIMONETTA M., 1975 - *Chem. Phys. Lett.*, 36: 88.
GILKERSON W. R., 1956 - *J. Chem. Phys.*, 25: 1199.
GOOIJER C., BLEKEMOLEN T. G. J. J., 1973 - *Chem. Phys. Lett.*, 18: 280; 19: 284.
GOOIJER C., MACLEAN C., 1974 - *Mol. Phys.*, 27: 106.
GOUGH T. E., SYMONS M. C. R., 1966 - *Trans. Faraday Soc.*, 62, 269.
GRUNWALD E., 1954 - *Anal. Chem.*, 26: 1696.
HINCHLIFFE A., COBB J. C., DUKE A. J., 1974 - *Theoret. Chim. Acta*, 32: 341.
HIROTA N., 1967 - *J. Phys. Chem.*, 71: 127.
HIROTA N., KREILICH R., 1966 - *J. Am. Chem. Soc.*, 88: 614.
HIROTA N., WEISSMAN S. I., 1964 - *J. Am. Chem. Soc.*, 86: 2573.
HYNE J. B., 1963 - *J. Am. Chem. Soc.*, 85: 304.
IWAIZUMI M., SUZUKI M., ISOBE T., AZUMI H., 1967 - *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40: 2754.
JANZEN E. G., PICKETT J. B., 1967 - *J. Am. Chem. Soc.*, 89: 3649.
KHAKHAR M. P., PRABHANANDA B. S., DAS M. R., 1966 - *J. Chem. Phys.*, 45: 2327; 1967 - *J. Am. Chem. Soc.*, 89: 3100.
KUBO R., 1969 - *J. Phys. Soc. Japan*, 26, Supl., 1.
KUBO R., 1969 - Stochastic Processes in Chemical Physics, Adv. in Chem. Phys. vol. XV, K. E. Shuler, (Ed.), J. Wiley, N.Y.

- LORENZETTI M. L., 1978 - *Phyl. Thesis*, Sassari.
- LUCKEN E. A., 1964 - *J. Chem. Soc.*, 4234.
- MCCLELLAND B. J., 1961 - *Trans. Faraday Soc.*, 57: 1458.; Goldberg I. B., Bolton J. R., 1970. *J. Phys. Chem.*, 74: 1965.
- MUUS L. T., ATKINS P. W., 1972 - *Electron Spin Relaxation in Liquids*, Plenum Press. N.Y.
- NAKAMURA E. G., DEGUCHI Y., 1967 - *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40: 705.
- NEIVA-CORREIA A. F., 1967 - *Phyl. Thesis*, Amsterdam.
- PASIMENI L. CORVAIA C., GHIO C., 1978 - *Chem. Phys.*, 31: 31.
- PEDERSEN L., GRIFFIN R. G., 1970 - *Chem. Phys. Lett.*, 5: 373.
- POIRIER J. C., DELAP J. H., 1961 - *J. Chem. Phys.*, 35: 213.
- POPLE J. A., BEVERIDGE D. L., DOBOSH P. A., 1967 - *J. Chem. Phys.*, 47: 2026.
- REDFIELD A. G., 1965 - *Adv. Mag. Reson.*, 1: 1.
- REDFIELD A. G., 1957 - *IBM J. Res. Dev.*, 1: 19.
- REDDOCH A. H., 1965 - *J. Chem. Phys.*, 43: 225; *ibid.*, 3411 (1965).
- DOSANTOS-VEIGA J., NEIVA-CORREIA A. F., 1965 - *Mol. Phys.*, 9: 395.
- SCOTT J. M. W., 1970 - *Canad. J. Chem.*, 48: 3807.
- SHARP J. H., SYMONS M. C. R., 1972 - *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, vol. 1. Szwarc M. (Ed.) J. Wiley, N.Y.
- SLICHTER C. P., 1965 - *Principle of Magnetic Resonance*, Harper Int. Ed. N.Y.
- SNEEN R. A., 1973 - *Acc. Chem. Res.*, 6: 46.
- SYMONS M. C. R., 1967 - *J. Phys. Chem.*, 71: 172.
- WISTEIN S., CLIPPINGER E., FAINBERG A. H., ROBINSON G. C., 1954 - *J. Am. Chem. Soc.*, 76: 2597.
- WINSTEIN S., ROBINSON G. C., 1958 - *J. Am. Chem. Soc.*, 80: 169 (e molti altri lavori che seguirono; vedi ad esempio: Winstein S. in: *Chimica teorica*, Acc. Naz. Lincei, Roma (1965), pag. 307 e sgg.).